



(21) 申请号 202410390017.6

(22) 申请日 2024.04.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117965143 A

(43) 申请公布日 2024.05.03

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

地址 257061 山东省东营市东营区北一路
739号

专利权人 西南石油大学

(72) 发明人 孙金声 杨景斌 白英睿 王韧

吕开河 白杨 刘凡 蒋官澄

许成元 屈沉治

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

公司 37219

专利代理师 孙振家

(51) Int.Cl.

G09K 8/42 (2006.01)

G09K 8/44 (2006.01)

G09K 8/035 (2006.01)

E21B 33/13 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104277449 A, 2015.01.14

CN 106633818 A, 2017.05.10

CN 106675549 A, 2017.05.17

CN 107699177 A, 2018.02.16

CN 114437361 A, 2022.05.06

CN 1670109 A, 2005.09.21

GB 1415883 A, 1975.12.03

GB 934629 A, 1963.08.21

US 4994508 A, 1991.02.19

审查员 孟浩文

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

一种抗压复合型树脂堵漏剂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种抗压复合型树脂堵漏剂及其制备方法与应用,属于钻井液防漏堵漏技术领域。所述抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:复合树脂基体20~50%,改性剂0.05~1.0%,增粘聚合物0.1~0.5%,交联剂0.1~1.2%,余量为水。本发明提供的抗压复合型树脂堵漏剂为树脂复合堵漏材料,相比单一热固性树脂,多种热固性树脂复合,通过交联改性,使得本发明树脂堵漏剂兼具各树脂的优点,得以大幅提升堵漏剂的强度和综合性能,并且增粘聚合物,可以提高整体的粘连性,有利于多种树脂更好地粘结在一起,也能提升树脂堵漏剂的耐温性。

1. 一种抗压复合型树脂堵漏剂,其特征在于,包括以下质量百分比的原料组成:复合树脂基体20~50%,改性剂0.05~1.0%,增粘聚合物0.1~0.5%,交联剂0.1~1.2%,余量为水;

所述复合树脂基体的组合为环氧树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂;所述复合树脂基体的组合中环氧树脂、不饱和聚酯树脂与酚醛树脂的质量比为(4~5):(1~2):(1~2);

所述改性剂为端异氰酸酯基聚氨酯预聚体;

所述增粘聚合物为共聚物PPAM,其制备方法包括步骤如下:

1) 将丙烯酰胺单体、丙烯酸单体、甲基丙烯酰胺单体和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体加入去离子水中充分溶解,使用碱性调节剂将pH值调节到7~8,得到混合溶液;

其中,所述混合溶液中丙烯酰胺单体的质量浓度为15%,丙烯酸单体的质量浓度为20%,甲基丙烯酰胺单体的质量浓度为10%,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体的质量浓度为30%;所述碱性调节剂为氢氧化钠或碳酸氢钠;

2) 将所得混合溶液通氮除氧,使其在氮气保护下升温至75~85℃,加入引发剂,反应5~7h,再经洗涤、粉碎和烘干后,得到共聚物PPAM;

其中,所述引发剂为过硫酸铵,所述引发剂用量,即过硫酸铵用量为丙烯酰胺单体、丙烯酸单体、甲基丙烯酰胺单体和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体总质量的1%;所述洗涤是使用无水乙醇或丙酮洗涤4~6次;所述烘干条件为60℃下干燥4h;

所述交联剂为苯乙烯和三羟甲基丙烷的组合;所述苯乙烯和三羟甲基丙烷的质量比为(1~2):1;

所述的抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a) 将树脂单体加热至95~105℃,抽真空20~40min,然后降温至45~55℃,抽入改性剂,再升温至75~85℃,恒温下反应1~3h,得到改性树脂单体;最后将改性树脂单体和未改性树脂单体混合,得到复合树脂基体;

其中,所述改性树脂单体为环氧树脂,所述未改性的树脂单体为不饱和聚酯树脂和酚醛树脂;

(b) 将复合树脂基体加入至水中,随后依次加入交联剂和增粘聚合物,在100~400转/分钟搅拌至完全溶解,再将所得混合溶液烘干、粉碎后,得到抗压复合型树脂堵漏剂。

2. 如权利要求1所述的抗压复合型树脂堵漏剂,其特征在于,所述的抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:复合树脂基体30~45%,改性剂0.1~0.5%,增粘聚合物0.2~0.4%,交联剂0.3~0.9%,余量为水。

3. 如权利要求1所述的抗压复合型树脂堵漏剂,其特征在于,所述改性剂为表面带有高活性端异氰酸酯基的端异氰酸酯基聚氨酯预聚体,其制备方法包括步骤如下:

(1) 将端羟基聚丁二烯加入三口烧瓶中,随后加入四氢呋喃,搅拌使其充分溶解,然后升温至90~120℃,恒温下真空脱气反应20~40min;

其中,所述端羟基聚丁二烯的分子量为3000~3500,所述端羟基聚丁二烯和四氢呋喃的质量比为1:5;

(2) 将反应体系降温至10~20℃,依次加入配合剂和催化剂,然后缓慢升温至90~120℃,恒温下真空脱气反应15~25min后停止反应,再经抽真空后,得到端异氰酸酯基聚氨酯预聚体;

其中,所述的配合剂为甲苯二异氰酸酯,所述配合剂甲苯二异氰酸酯的用量为使甲苯

二异氰酸酯中异氰酸酯基和端羟基聚丁二烯中羟基的摩尔比为1.3:1;

所述催化剂为二丁基锡二月桂酸酯或二甲基环己胺,加入量为端羟基聚丁二烯质量的2%。

4. 如权利要求1所述的抗压复合型树脂堵漏剂,其特征在于,其特征在于,步骤(a)中所述加热至100℃,所述抽真空时间为0.5h,所述降温至50℃,所述升温至80℃,所述恒温反应时间为2h。

5. 如权利要求1所述的抗压复合型树脂堵漏剂,其特征在于,其特征在于,步骤(b)中所述搅拌速率为200~300转/分钟;所述烘干条件为60℃下干燥12h。

6. 权利要求1所述的抗压复合型树脂堵漏剂的应用,其特征在于,应用于随钻堵漏或段塞堵漏。

一种抗压复合型树脂堵漏剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种抗压复合型树脂堵漏剂及其制备方法与应用,属于钻井液防漏堵漏技术领域。

背景技术

[0002] 井漏是一种在钻井、固井、测试等井下作业中,钻完井工作液等在压差作用下漏入地层的现象,不仅会损失大量钻井液,延误钻井时间,损害油气层,还有可能引起井喷、井塌、卡钻等一系列复杂事故,甚至导致井眼报废,造成重大经济损失,是一项世界性难题。为了确保井下安全、提高钻井速度、节约钻井成本,必须有效解决井漏问题。

[0003] 热固性树脂材料是具有三维交联网状结构且不溶不熔的高分子材料,这种体型结构赋予其良好的耐压性能、耐热性能以及优异的力学性能,现广泛作为高强度复合材料基体、涂料、胶粘剂等应用于各个领域,也是常见且高效的堵漏剂之一。这类材料在低温下不固结,便于泵送堵漏浆体,到达目标漏失层,在达到某一温度时可交联形成体型固结物,封堵漏失通道。目前单一热固性树脂堵漏剂在现场应用中已经起到了不错的成效,但是随着油气勘探开发向深层拓展,高温高压成为钻井堵漏面临的主要难题之一,对树脂堵漏剂的抗高温和高承压封堵效果也有了更高的要求。

[0004] 中国专利文献CN110903815A中公开了一种高强度堵漏浆,堵漏浆性能稳定,流动性好,密度可调,可适应不同漏失地层的承压要求,且滞留能力强,容易进入不同类型的漏失通道并滞留,具有很高的堵漏强度,抗压强度达到15MPa,特别适合高压硬地层及对承压能力要求高的地块层;但是该堵漏浆耐温性较差,无法在高温地层实现长效承压封堵。中国专利文献CN116948199A中公开了一种环氧树脂承压堵漏材料的制备方法,通过引入大量的刚性结构(苯环),以及原料中的多卤代多苯环类、二苯基二醇类,在聚合过程中进行支化反应,让环氧树脂聚合物的结构高度支化,并用硅烷偶联剂与环氧树脂结合,大幅度提高堵漏材料的抗压强度,相较于常规的环氧树脂堵漏材料,抗压强度提高了1~2倍;但是该堵漏材料制备方法繁琐,耐温性不够,且刚性提升的同时缺乏一定的柔性,不适用于高温复杂地层堵漏。

[0005] 可以看出,单一树脂堵漏剂已经不能很好的满足现场要求,因此,有必要研发一种复合树脂堵漏剂,综合各种树脂的优点,使其兼具固化前变形能力强、固化后强度较大且具有一定耐温能力的性能。

发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种抗压复合型树脂堵漏剂及其制备方法与应用。本发明的复合树脂在低温下不发生固结,具有一定流动性,容易泵入井筒,且变形能力强,可进入不同地层漏失通道,达到某一温度时可在改性交联剂作用下发生交联改性,使单一低聚线型树脂转变为复合三维体型的交联网状结构固结物,增强其在漏失通道的滞留能力,从而封堵漏失通道。

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 一种抗压复合型树脂堵漏剂，包括以下质量百分比的原料组成：复合树脂基体20~50%，改性剂0.05~1.0%，增粘聚合物0.1~0.5%，交联剂0.1~1.2%，余量为水；

[0009] 所述复合树脂基体为环氧树脂、不饱和聚酯树脂、脲醛树脂、酚醛树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂中的两种或多种的组合；

[0010] 所述改性剂为氧化石墨烯、端环氧基聚氨酯、端异氰酸酯基聚氨酯预聚体 (ITPB)、硅烷偶联剂KH550、硅烷偶联剂KH560、硅烷偶联剂KH570中的一种或多种的组合；

[0011] 所述增粘聚合物为共聚物PPAM或聚丙烯酰胺钠；

[0012] 所述交联剂为二亚乙基三胺 (DTA)、苯乙烯、异佛尔酮二异氰酸酯、对甲苯磺酸、三羟甲基丙烷中的一种或多种的组合。

[0013] 根据本发明优选的，所述的抗压复合型树脂堵漏剂，包括以下质量百分比的原料组成：复合树脂基体30~45%，改性剂0.1~0.5%，增粘聚合物0.2~0.4%，交联剂0.3~0.9%，余量为水。

[0014] 根据本发明优选的，所述复合树脂基体的组合为环氧树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂。

[0015] 进一步优选的，所述复合树脂基体的组合中环氧树脂、不饱和聚酯树脂与酚醛树脂的质量比为(4~5) : (1~2) : (1~2)。

[0016] 根据本发明优选的，所述改性剂为表面带有高活性端异氰酸酯基(-NCO)的端异氰酸酯基聚氨酯预聚体 (ITPB)，其制备方法包括步骤如下：

[0017] (1) 将端羟基聚丁二烯加入三口烧瓶中，随后加入四氢呋喃，搅拌使其充分溶解，然后升温至90~120℃，恒温下真空脱气反应20~40min；

[0018] (2) 将反应体系降温至10~20℃，依次加入配合剂和催化剂，然后缓慢升温至90~120℃，恒温下真空脱气反应15~25min后停止反应，再经抽真空后，得到端异氰酸酯基聚氨酯预聚体 (ITPB)。

[0019] 进一步优选的，步骤(1)中所述端羟基聚丁二烯的分子量为3000~3500，所述端羟基聚丁二烯和四氢呋喃的质量比为1:5。

[0020] 进一步优选的，步骤(1)中所述反应温度为100℃，真空脱气反应的时间为30min。

[0021] 进一步优选的，步骤(2)中所述的配合剂为甲苯二异氰酸酯，所述配合剂甲苯二异氰酸酯的用量为使甲苯二异氰酸酯中异氰酸酯基(-NCO)和端羟基聚丁二烯中羟基(-OH)的摩尔比为1.3:1，即配合剂甲苯二异氰酸酯与端羟基聚丁二烯的质量比为0.075:1；

[0022] 所述的催化剂为二丁基锡二月桂酸酯或二甲基环己胺，加入量为端羟基聚丁二烯质量的2%。

[0023] 进一步优选的，步骤(2)中所述反应体系降温至15℃，反应温度为100℃，真空脱气反应的时间为20min。

[0024] 根据本发明优选的，所述增粘聚合物为含有磺酸根(-SO₃⁻)的丙烯酰胺、丙烯酸与2-丙烯酰胺基-2-甲基磺酸钠的共聚物PPAM，其制备方法包括步骤如下：

[0025] 1) 将丙烯酰胺单体、丙烯酸单体、甲基丙烯酰胺单体和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体加入去离子水中充分溶解，使用碱性调节剂将pH值调节到7~8，得到混合溶液；

[0026] 2) 将所得混合溶液通氮除氧,使其在氮气保护下升温至75~85℃,加入引发剂,反应5~7h,再经洗涤、粉碎和烘干后,得到共聚物PPAM。

[0027] 进一步优选的,步骤1)中,所述混合溶液中丙烯酰胺单体的质量浓度为15%,丙烯酸单体的质量浓度为20%,甲基丙烯酰胺单体的质量浓度为10%,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体的质量浓度为30%;

[0028] 所述碱性调节剂为氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸氢钠。

[0029] 进一步优选的,步骤2)中,所述通氮除氧时间为0.5小时,反应温度为80℃,反应时间为6h;所述引发剂为过硫酸铵,所述引发剂用量,即过硫酸铵用量为丙烯酰胺单体、丙烯酸单体、甲基丙烯酰胺单体和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体总质量的1%。

[0030] 进一步优选的,步骤2)中,所述洗涤是使用无水乙醇或丙酮洗涤4~6次;所述烘干条件为60℃下干燥4h。

[0031] 根据本发明优选的,所述交联剂为苯乙烯和三羟甲基丙烷的组合。

[0032] 进一步优选的,所述苯乙烯和三羟甲基丙烷的质量比为(1~2):1。

[0033] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法,包括以下步骤:

[0034] (a) 将树脂单体加热至95~105℃,抽真空20~40min,然后降温至45~55℃,抽入改性剂,再升温至75~85℃,恒温下反应1~3h,得到改性树脂单体;最后将改性树脂单体和未改性树脂单体混合,得到复合树脂基体;

[0035] (b) 将复合树脂基体加入至水中,随后依次加入交联剂和增粘聚合物,在100~400转/分钟搅拌至完全溶解,再将所得混合溶液烘干、粉碎后,得到抗压复合型树脂堵漏剂。

[0036] 根据本发明优选的,步骤(a)中所述加热至100℃,所述抽真空时间为0.5h,所述降温至50℃,所述升温至80℃,所述恒温反应时间为2h。

[0037] 进一步优选的,所述改性树脂单体为环氧树脂,所述未改性的树脂单体为不饱和聚酯树脂和酚醛树脂。

[0038] 根据本发明优选的,步骤(b)中所述搅拌速率为200~300转/分钟;所述烘干条件为60℃下干燥12h。

[0039] 根据本发明,上述抗压复合型树脂堵漏剂的应用,应用于随钻堵漏或段塞堵漏。

[0040] 具体来说,本发明抗压复合型树脂堵漏剂为固体粉末,可添加至钻井液,用于随钻堵漏;也可与水、固化剂及其他填充材料共混,配制成堵漏浆,用于段塞堵漏。

[0041] 本发明的技术特点及有益效果如下:

[0042] 1、本发明提供的抗压复合型树脂堵漏剂中包括复合树脂基体、改性剂、增粘聚合物和交联剂。其中,所述改性剂在一定条件可以与树脂单体发生亲核反应,对树脂进行改性,有效提高复合树脂基体的韧性及强度,提高堵漏剂的抗压强度。例如表面带有高活性端异氰酸酯基(-NCO)的端异氰酸酯基聚氨酯预聚体与环氧树脂中的羟基(-OH)发生亲核反应,形成互穿网络结构。所述交联剂可以与复合树脂基体中未改性的其他树脂单体发生共聚交联反应,有效增强复合树脂基体的物理性能,增强堵漏剂的抗压强度。例如苯乙烯和三羟甲基丙烷组成的交联剂与不饱和聚酯有良好的相容性,可以和不饱和聚酯主链上的不饱和双键发生共聚交联反应。此外,复合树脂基体中的各树脂单体也可以在一定条件下发生交联,例如酚醛树脂中的羟甲基与环氧树脂中的羟基及环氧基进行化学反应,以及酚醛树脂中的酚羟基与环氧树脂中的环氧基进行开环反应,最后交联成复杂的体型结构,进一步

增强堵漏剂的抗压强度,提高堵漏剂的封堵效果。

[0043] 2、本发明提供的抗压复合型树脂堵漏剂为树脂复合堵漏材料,相比单一热固性树脂,多种热固性树脂复合,通过交联改性,使得本发明树脂堵漏剂兼具各树脂的优点,得以大幅提升堵漏剂的强度和综合性能。

[0044] 3、本发明提供的抗压复合型树脂堵漏剂中加入了增粘聚合物,可以提高整体的粘连性,有利于多种树脂更好地粘结在一起,同时,增粘聚合物(例如PPAM)中含有磺酸根($-SO_3^-$),有效的能提升树脂堵漏剂的耐高温性。

[0045] 4、本发明所提供的抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法简单易操作,可以在钻井现场按照一定比例可添加至钻井液,用于随钻堵漏;也可与水、固化剂及其他填充材料共混,配制成堵漏浆,用于段塞堵漏。

具体实施方式

[0046] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。实施例中所用原料均为常规原料,可市购获得;所述方法如无特殊说明均为现有技术。

[0047] 实施例和对比例中所用改性剂、增粘聚合物分别采用如下所述的方法制备得到。

[0048] 一种改性剂端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(ITPB)的制备方法,包括步骤如下:

[0049] (1)将5g分子量为3000的端羟基聚丁二烯粉末加入三口烧瓶中,随后加入25g四氢呋喃,搅拌使其充分溶解;然后升温至100℃,恒温下真空脱气反应30分钟;

[0050] (2)将反应体系降温至15℃,再依次加入0.375g甲苯二异氰酸酯和0.1g二甲基环己胺,缓慢升温至100℃,恒温下真空脱气反应20分钟,再经抽真空后,得到端异氰酸酯基聚氨酯预聚体(ITPB)。

[0051] 一种增粘聚合物共聚物PPAM的制备方法,包括步骤如下:

[0052] 1)将7.5g丙烯酰胺单体、10g丙烯酸单体、5g甲基丙烯酰胺单体和15g的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸单体加入50mL去离子水中充分溶解,使用氢氧化钾将pH值调节到7~8,得到混合溶液;

[0053] 2)将所得混合溶液转移到三口烧瓶中,将烧瓶密封,通氮除氧半小时后开始升温,达到80℃后,通过恒压漏斗缓慢滴加0.375g过硫酸铵到三口烧瓶中,反应6小时;将所得产物使用丙酮洗涤5次,待产物变硬后粉碎,放置在真空干燥箱中,在60℃下烘干4小时,得到共聚物PPAM。

[0054] 实施例1

[0055] 一种抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:环氧树脂25%,不饱和聚酯树脂10%,酚醛树脂10%,端异氰酸酯基聚氨酯预聚体0.5%,PPAM 0.4%,苯乙烯0.6%,三羟甲基丙烷0.3%,余量为水。

[0056] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法,包括步骤如下:

[0057] (a)将环氧树脂加入装有搅拌器、温度计的三口烧瓶里,加热至100℃,抽真空30min,降温至50℃,抽入端异氰酸酯基聚氨酯预聚体,升温至80℃,恒温反应2h,得到改性环氧树脂;将改性环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂混合均匀,得到复合树脂基体;

[0058] (b)将复合树脂基体加入至水中,随后依次加入苯乙烯、三羟甲基丙烷、PPAM,以250r/min的速率搅拌至完全溶解,得到混合溶液;将混合溶液放入真空干燥箱中,在60℃下

干燥24h,将烘干后的固体碾碎,形成颗粒状粉末,得到抗压复合型树脂堵漏剂I₁。

[0059] 实施例2

[0060] 一种抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:环氧树脂20%,不饱和聚酯树脂5%,酚醛树脂5%,端异氰酸酯基聚氨酯预聚体0.1%,PPAM 0.2%,苯乙烯0.2%,三羟甲基丙烷0.1%,余量为水。

[0061] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到抗压复合型树脂堵漏剂I₂。

[0062] 实施例3

[0063] 一种抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:环氧树脂25%,不饱和聚酯树脂5%,酚醛树脂5%,端异氰酸酯基聚氨酯预聚体0.3%,PPAM 0.3%,苯乙烯0.3%,三羟甲基丙烷0.2%,余量为水。

[0064] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到抗压复合型树脂堵漏剂I₃。

[0065] 实施例4

[0066] 一种抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:环氧树脂20%,不饱和聚酯树脂10%,酚醛树脂10%,端异氰酸酯基聚氨酯预聚体0.4%,PPAM 0.3%,苯乙烯0.4%,三羟甲基丙烷0.2%,余量为水。

[0067] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到抗压复合型树脂堵漏剂I₄。

[0068] 实施例5

[0069] 一种抗压复合型树脂堵漏剂,包括以下质量百分比的原料组成:环氧树脂20%,不饱和聚酯树脂5%,酚醛树脂5%,端异氰酸酯基聚氨酯预聚体0.3%,PPAM 0.2%,苯乙烯0.5%,三羟甲基丙烷0.3%,余量为水。

[0070] 上述抗压复合型树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到抗压复合型树脂堵漏剂I₅。

[0071] 对比例1

[0072] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加不饱和聚酯树脂。

[0073] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂II₁。

[0074] 对比例2

[0075] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加酚醛树脂。

[0076] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂II₂。

[0077] 对比例3

[0078] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加不饱和聚酯树脂和酚醛树脂。

[0079] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂II₃。

[0080] 对比例4

[0081] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加端异氰酸酯基聚氨酯预聚体。

[0082] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂II₄。

[0083] 对比例5

[0084] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加PPAM。

- [0085] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂 II₅。
- [0086] 对比例6
- [0087] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加苯乙烯。
- [0088] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂 II₆。
- [0089] 对比例7
- [0090] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加三羟甲基丙烷。
- [0091] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂 II₇。
- [0092] 对比例8
- [0093] 一种树脂堵漏剂如实施例1所述,所不同的是不加苯乙烯和三羟甲基丙烷。
- [0094] 上述树脂堵漏剂的制备方法如实施例1所述,得到树脂堵漏剂 II₈。
- [0095] 试验例
- [0096] 对本发明抗压复合型树脂堵漏剂固化产物进行抗压强度以及封堵效果的测试。
- [0097] 1、复合树脂堵漏剂固化产物的抗压强度测试方法:
- [0098] (1) 试样制备
- [0099] 分别将160g实施例1~5以及对比例1~8制备的复合树脂堵漏剂加入至240ml水中,以300r/min的转速搅拌均匀,再加入12g的三甲基六亚甲基二胺固化剂,以400r/min的转速搅拌均匀后,装入4只容量为100ml的耐热模具,放入滚子加热炉中,分别在100℃、120℃、140℃、160℃下热滚固化5h、4h、2h、1h,得到不同温度下复合树脂固化产物。老化后常温冷却5h,将试样从罐中取出晾干,直到试样可以进行抗压强度测试。
- [0100] (2) 测试过程
- [0101] 利用重庆纳格雅科技有限公司生产的数显式液压万能试验机(型号为NGY-WE-100),测试试样的抗压强度,将试样放在试验机下方下横梁和工作台之间的压缩、弯曲试验空间。通过下横梁的移动调整试验空间,在试样表面施加负荷。对于强度大于10MPa的试样,加荷速率应为65.7kN/min±3.5kN/min,从试样开始变形至破裂前不应调节试验机的控制部分。
- [0102] 2、复合树脂堵漏剂的封堵效果测试方法:
- [0103] (1) 试样制备
- [0104] 分别将12g实施例1~5以及对比例1~8制备的复合树脂堵漏剂加入至18ml水中,以300r/min的转速搅拌均匀,再加入0.9g的三甲基六亚甲基二胺固化剂,以400r/min的转速搅拌均匀后,装入4个长度为10cm、裂缝宽度为3.0mm的钢制裂缝模型,将模型密封,放入高温老化炉中,分别在100℃、120℃、140℃、160℃下固化5h、4h、2h、1h。
- [0105] (2) 测试方法
- [0106] 采用高温高压堵漏测试装置测试复合树脂堵漏剂对裂缝的封堵效果,待钢制裂缝模型中的复合树脂堵漏剂固化后,从老化炉中取出,自然冷却后使用大排量平流泵注浆加压,实时记录裂缝模型入口端压力,以井浆从裂缝模型出口端漏失时的最高压力作为复合树脂堵漏剂对裂缝的最高封堵压力。
- [0107] 采用上述两种方法对本发明抗压复合型树脂堵漏剂固化产物进行抗压强度以及封堵效果的测试,测试结果见表1及表2。
- [0108] 表1、树脂堵漏剂固化后的抗压强度测试数据

编号	不同温度下复合树脂堵漏剂固化产物抗压强度/MPa			
	100℃	120℃	140℃	160℃
I ₁	56.28	50.45	43.55	32.13
I ₂	35.74	30.41	22.85	15.34
I ₃	45.89	41.20	32.73	20.38
I ₄	43.67	39.13	34.56	25.62
I ₅	40.44	33.88	26.32	19.25
[0109] II ₁	38.81	32.42	28.07	20.49
II ₂	35.69	29.36	20.24	12.93
II ₃	28.76	21.53	14.87	9.86
II ₄	40.36	33.59	26.14	18.81
II ₅	37.43	30.47	24.59	20.39
II ₆	32.58	28.21	23.57	15.95
II ₇	38.47	31.32	25.54	19.67
II ₈	25.50	21.36	17.73	11.40

[0110] 由表1可知,本发明实施例1~5制备的复合树脂堵漏剂固化后的最大抗压强度出现在100℃条件下,分别为56MPa、35MPa、45MPa、43MPa、40MPa,均超过了35MPa,说明本发明复合树脂堵漏剂具有优异的抗压性能,固化后强度较大;但是随着温度的上升,抗压强度均有所下降,在160℃下固化的复合树脂堵漏剂抗压强度最低,但仍具有一定的抗压强度。

[0111] 而对比例1中不加不饱和聚酯树脂,相比实施例1制得的复合树脂堵漏剂固化后抗压强度减小,说明不饱和聚酯树脂能够提升树脂堵漏剂的强度;对比例2中不加酚醛树脂,随着温度的升高,其抗压强度大幅降低,可以看出复合树脂堵漏剂的耐温性明显变差,说明酚醛树脂的加入能够有效提升树脂堵漏剂的耐温性;对比例3和实施例1相比,不加不饱和聚酯树脂和酚醛树脂,即只采用环氧树脂制备单一树脂堵漏剂,从抗压强度测试数据来看,单一树脂堵漏剂(对比例1)的强度很低,说明本发明复合树脂堵漏剂可以在环氧树脂、不饱和聚酯树脂和酚醛树脂的综合作用下,达到很高的抗压性能;对比例4中不加入改性剂端异氰酸酯基聚氨酯预聚体,复合树脂堵漏剂固化后的抗压强度变低,这恰恰说明了改性剂端异氰酸酯基聚氨酯预聚体能够显著提升树脂的力学性能;对比例5中不加入增粘聚合物PPAM,复合树脂之间的粘连性减弱,固化后的抗压强度有所降低,对比例6中不加入苯乙烯,对比例7中不加入三羟甲基丙烷,与实施例1的对比说明了,交联剂苯乙烯和三羟甲基丙烷对复合树脂堵漏剂固化后的强度有所影响,且抗压强度数据显示,不加苯乙烯对复合树脂堵漏剂强度的影响较大。

[0112] 表2、复合树脂堵漏剂固化后裂缝封堵效果的测试数据

编号	不同温度下裂缝最高裂缝封堵压力/MPa			
	100℃	120℃	140℃	160℃
I ₁	21.53	17.91	13.87	10.57
I ₂	15.37	12.54	10.38	7.34
I ₃	19.79	16.37	12.77	9.95
I ₄	18.25	14.81	10.28	8.73
I ₅	16.58	12.98	9.93	8.59
II ₁	10.37	8.34	6.17	3.42
II ₂	9.86	7.35	5.45	2.99
II ₃	7.35	6.83	3.93	2.15
II ₄	8.64	5.17	4.59	3.66
II ₅	11.53	9.25	6.56	4.95
II ₆	10.12	8.91	5.34	3.46
II ₇	11.56	9.43	6.85	3.67
II ₈	8.51	6.64	4.60	1.93

[0113] 由表2可知,本发明实施例1~5制备的复合树脂堵漏剂固化后对裂缝具备较好的封堵效果,100~120℃等中低温条件下的最高封堵压力普遍高于10MPa,其中,最高封堵压力达到了21.53MPa,而140~160℃中高温条件下的复合树脂堵漏剂固化后对裂缝的最高封堵压力也在10MPa左右,能对裂缝产生封堵效果,综合来看,本发明的复合树脂堵漏剂具有优异的承压封堵性能。

[0115] 而对比例1中不加不饱和聚酯树脂,所得复合树脂堵漏剂固化后封堵效果减弱;对比例2中不加酚醛树脂,可以看出,对比例2在140℃和160℃下的封堵承压性能远不如实施例1,复合树脂堵漏剂的耐温性明显降低,说明酚醛树脂的加入有利于提升树脂堵漏剂的耐温性能;对比例3中不饱和聚酯树脂和酚醛树脂均不加入,从封堵效果测试数据来看,单一的环氧树脂堵漏剂的封堵效果很差,说明不饱和聚酯树脂、酚醛树脂和环氧树脂的组合能够使复合树脂堵漏剂发挥很好的封堵承压效果;对比例4中不加入改性剂端异氰酸酯基聚氨酯预聚体,复合树脂堵漏剂固化后封堵能力变差,证明了改性剂端异氰酸酯基聚氨酯预聚体的存在对提升树脂的封堵效果有很大帮助;对比例5中不加入增粘聚合物PPAM,减弱了复合树脂堵漏剂固化后的封堵效果;对比例6中不加入苯乙烯、对比例7中不加入三羟甲基丙烷,两者最高封堵压力数据与对比例8中不加入苯乙烯和三羟甲基丙烷比较可知,交联剂苯乙烯对复合树脂堵漏剂封堵效果的影响大于三羟甲基丙烷对复合树脂堵漏剂封堵效果的影响。

[0116] 通过以上数据可以看出,本发明实施例制备的复合树脂堵漏剂具有优异的抗压性

能以及封堵性能,说明本发明的复合树脂堵漏剂具有高强度的优点,由于酚醛树脂的加入,复合树脂堵漏剂还具备一定的耐温性,可用以解决高温深层裂缝性漏失地层的井漏难题。

[0117] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。